

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-209176
 (43)Date of publication of application : 03.08.1999

(51)Int.Cl. C04B 35/49
 H01L 41/187

(21)Application number : 10-013720 (71)Applicant : MATSUSHITA
 ELECTRIC IND CO LTD
 (22)Date of filing : 27.01.1998 (72)Inventor : FUJINAKA YUJI

(54) PIEZOELECTRIC PORCELAIN COMPOSITION AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To enable low temp. firing and to reduce a change of resonance frequency due to a temp cycle by replacing part of Pb in a specified compsn. by Ca, Sr or Ba to prepare a principal component and incorporating a specified amt. of Cr₂O₃ or Mn₃O₄ as a subsidiary component.



SOLUTION: A principal component is prep'd by replacing 1-10 mol.% of Pb in a compsn. of the formula (where $1.00 \leq \alpha \leq 1.04$, $0.01 \leq A \leq 0.12$, $0.02 \leq B \leq 0.15$, $0.30 \leq C \leq 0.65$, $0.25 \leq D \leq 0.68$ and $A+B+C+D=1$) by at least one among Ca, Sr and Ba, and 0.05-1.2 wt.% at least one of Cr₂O₃, and Mn₃O₄ is added as a subsidiary component to the principal component. They are mixed and the mixture is compacted and fired. Polarization electrodes are formed on the resultant sintered compact and a DC electric field of ≥ 3.5 kV/mm is applied at about 130-180° C to polarize the sintered compact. The sintered compact is then heat-treated at 220-280° C while keeping a short-circuited state between the electrodes. The relative dielectric constant can suitably be regulated in accordance with a device.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-209176

(43)公開日 平成11年(1999)8月3日

(51)Int.Cl.
C 0 4 B 35/49
H 0 1 L 41/187

識別記号

F I
C 0 4 B 35/49
H 0 1 L 41/187
W
1 0 1 D

審査請求 未請求 請求項の数2 O.L (全 11 頁)

(21)出願番号 (22)出願日	特願平10-13720 平成10年(1998)1月27日	(71)出願人 000005821 松下電器産業株式会社 大阪府門真市大字門真1006番地 (72)発明者 藤中 祐司 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器 産業株式会社内 (74)代理人 弁理士 滝本 智之 (外1名)
-------------------------	-------------------------------------	---

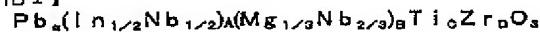
(54)【発明の名称】 壓電磁器組成物およびその製造方法

(57)【要約】

【課題】 比較的低温での焼成が可能で電気機械結合係数が大きく、280°C近傍の半田付け実装温度でも電気特性劣化の少ない、温度サイクルによる共振周波数変化の少ない圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

【解決手段】 一般式(化1)で表される組成物中のPbの1モル%以上10モル%以下をCa, Sr, Baのうち少なくとも一種で置換した主成分に、副成分としてCr₂O₃およびMn₂O₃を0.05~1.2重量%含有させたものである。

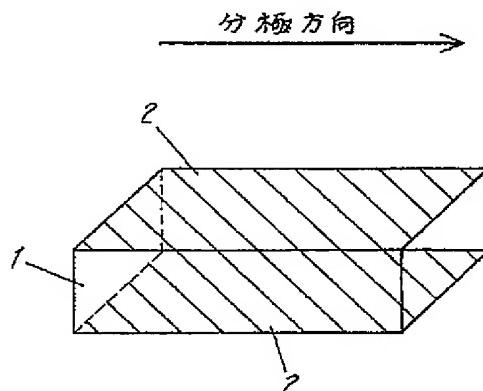
【化1】



- 1. 0.0 ≤ α ≤ 1.04
- 2. 0.01 ≤ A ≤ 0.12
- 3. 0.01 ≤ B ≤ 0.15
- 4. 3.0 ≤ C ≤ 0.65
- 5. 0.25 ≤ D ≤ 0.68
- 6. A + B + C + D = 1

1 圧電磁器

2 共振電極

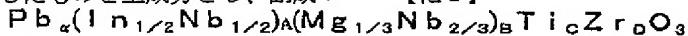


【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(化1)で表される組成物中のP

bの1モル%以上10モル%以下をCa, Sr, Baの

うち少なくとも一種で置換したものを主成分とし、副成*



$$1.00 \leq \alpha \leq 1.04$$

$$0.01 \leq A \leq 0.12$$

$$0.01 \leq B \leq 0.15$$

$$0.30 \leq C \leq 0.65$$

$$0.25 \leq D \leq 0.68$$

$$A+B+C+D=1$$

【請求項2】 一般式(化2)で表される組成物中のP

bの1モル%以上10モル%以下をCa, Sr, Baの

うち少なくとも一種で置換したものを主成分とし、副成

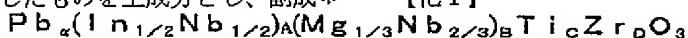
分としてCr₂O₃およびMn₃O₄のうち少なくとも一種

を0.05~1.2重量%含有させたことを特徴とする

圧電磁器組成物。

* 分としてCr₂O₃およびMn₃O₄のうち少なくとも一種
を0.05~1.2重量%含有させたことを特徴とする
圧電磁器組成物。

【化1】



$$1.00 \leq \alpha \leq 1.04$$

$$0.01 \leq A \leq 0.12$$

$$0.01 \leq B \leq 0.15$$

$$0.30 \leq C \leq 0.65$$

$$0.25 \leq D \leq 0.68$$

$$A+B+C+D=1$$

【請求項3】 一般式(化3)で表される組成物中のP

bの1モル%以上10モル%以下をCa, Sr, Baの

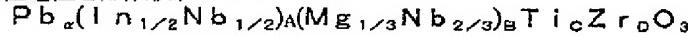
うち少なくとも一種で置換したものを主成分とし、副成

分としてCr₂O₃およびMn₃O₄のうち少なくとも一種

を0.05~1.2重量%添加、混合して成形体を得る

第1の工程と、この成形体を焼成して焼結体を得る第2

の工程と、この焼結体に分極電極を形成後、130~1※



$$1.00 \leq \alpha \leq 1.04$$

$$0.01 \leq A \leq 0.12$$

$$0.01 \leq B \leq 0.15$$

$$0.30 \leq C \leq 0.65$$

$$0.25 \leq D \leq 0.68$$

$$A+B+C+D=1$$

※ 80℃の温度範囲で、3.5kV/mm以上の直流電界を印加して分極する第3の工程と、この分極済み焼結体の前記分極電極間を短絡させた状態で220~280℃で熱処理する第4の工程とを備えたことを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法。

【化2】



$$1.00 \leq \alpha \leq 1.04$$

$$0.01 \leq A \leq 0.12$$

$$0.01 \leq B \leq 0.15$$

$$0.30 \leq C \leq 0.65$$

$$0.25 \leq D \leq 0.68$$

$$A+B+C+D=1$$

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は圧電磁器組成物およびその製造方法に関するものであり、特に厚みすべりモード共振を利用したフィルタ用圧電磁器で電気機械結合係数が比較的大きく、耐熱性が良好で温度サイクル前後の共振周波数および圧電特性の変化が少ない圧電磁器組成物およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来より圧電磁器組成物としてはチタン酸バリウム磁器、チタン酸ジルコン酸鉛磁器、マグネシウムニオブ酸チタン酸ジルコン酸鉛磁器、および亜鉛ニオブ酸チタン酸ジルコン酸鉛磁器などがあり、使用目的に応じて種々の改良がなされてきた。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】フィルタ、発振子などに用いる圧電磁器組成物は、エネルギー、環境問題および電気特性のばらつき低減の観点からできるだけ低温での焼成が可能かつ表面実装タイプのチップ部品に対応するため半田付け実装温度に耐えうる耐熱性（特に耐熱前後の圧電特性変化ができるだけ小さいもの）が要求されている。

【0004】さらに従来の圧電磁器組成物は実用上に重要な信頼性の一つである温度サイクル前後で共振周波数が変化するという問題があり、電子機器の安定動作のため共振周波数の変化をできるだけ低く押さえる必要があった。

【0005】そこで本発明は厚みすべりモード共振を利用したフィルタに適した比較的低温での焼成が可能で電気機械結合係数が大きく、280℃近傍の半田付け実装温度でも電気特性劣化が少なく、かつ温度サイクルによる共振周波数変化の少ない圧電磁器組成物を提供することを目的とするものである。

【0006】

【課題を解決するための手段】この目的を達成するために本発明の圧電磁器組成物は、一般式(化3)で表される組成物中のPbの1モル%以上10モル%以下をCa, Sr, Baのうち少なくとも一種で置換したものを主成分とし、副成分としてCr₂O₃およびMn₃O₄のうち少なくとも一種を0.05~1.2重量%含有させたことを特徴とするものである。

【0007】

【化3】



3
1. 00 ≤ α ≤ 1. 04

0. 01 ≤ A ≤ 0. 12

0. 01 ≤ B ≤ 0. 15

0. 30 ≤ C ≤ 0. 65

0. 25 ≤ D ≤ 0. 68

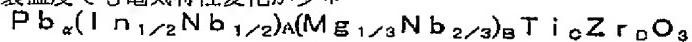
$$A + B + C + D = 1$$

【0008】この構成によると、Pbを特定比率のC a, S r, Baのうち少なくとも一種で置換することにより比誘電率の値を調整し、デバイスに応じた適切なものとすることができ、かつ温度サイクルによる共振周波数変化を低減できる。

【0009】またPb量を化学量論比より若干多くすることにより、焼成時のPbO飛散の影響を低減し、PZT組成系でPb_{(In_{1/2}Nb_{1/2})O₃}およびPb_{(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O₃}を第3成分、第4成分として固溶させることにより焼成温度低減（焼結性向上）と、電気機械結合係数増加、耐熱性向上を図った。

【0010】さらに副成分としてCr₂O₃およびMn₃O₄を添加することにより、圧電性を低下させることなく耐熱性と温度サイクルでの電気特性変化低減を実現した。

【0011】これにより発振子、フィルタなどに適した280°C近傍の半田付け実装温度でも電気特性変化が少*



1. 00 ≤ α ≤ 1. 04

0. 01 ≤ A ≤ 0. 12

0. 01 ≤ B ≤ 0. 15

0. 30 ≤ C ≤ 0. 65

0. 25 ≤ D ≤ 0. 68

$$A + B + C + D = 1$$

【0014】請求項2に記載の発明は、一般式（化5）で表される組成物中のPbの1モル%以上10モル%以下をCa, Sr, Baのうち少なくとも一種で置換したものを主成分とし、副成分としてCr₂O₃およびMn₃O₄のうち少なくとも一種を0. 05～1. 2重量%添加、混合して成形体を得る第1の工程と、この成形体を焼成して焼結体を得る第2の工程と、この焼結体に分極電極を形成後、130～180°Cの温度範囲で、3. 5kV/mm以上の直流電界を印加して分極する第3の工程と、この分極済み焼結体の前記分極電極間を短絡させた

*なく、かつ温度サイクルによる共振周波数変化も少ない
10 圧電磁器組成物が得られる。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の請求項1に記載の発明は、一般式（化4）で表される組成物中のPbの1モル%以上10モル%以下をCa, Sr, Baのうち少なくとも一種で置換したものを主成分に、副成分としてCr₂O₃およびMn₃O₄のうち少なくとも一種を0. 05～1. 20重量%含有させたことを特徴とする圧電磁器組成物であり、厚みすべりモード共振を利用した発振子、フィルタに適した比較的低温での焼成が可能で電気機械結合係数が比較的大きく、280°C近傍の半田付け実装温度でも電気特性劣化の少ない、温度サイクルによる共振周波数変化の少ないものである。

【0013】

【化4】

20 状態で220～280°Cで熱処理する第4の工程とを備えたことを特徴とする圧電磁器組成物の製造方法であり、厚みすべりモード共振を利用した発振子、フィルタに適した比較的低温での焼成が可能で電気機械結合係数が比較的大きく、280°C近傍の半田付け実装温度でも電気特性劣化の少ない、温度サイクルによる共振周波数変化の少ない圧電磁器組成物を得ることができる。

【0015】

【化5】



1. 00 ≤ α ≤ 1. 04

0. 01 ≤ A ≤ 0. 12

0. 01 ≤ B ≤ 0. 15

0. 30 ≤ C ≤ 0. 65

0. 25 ≤ D ≤ 0. 68

$$A+B+C+D=1$$

【0016】以下本発明の一実施の形態について図面を参照しながら説明する。

(実施の形態1) 図1は本実施の形態における厚みすべりモード共振子の斜視図であり、圧電磁器1の上、両面に共振電極2を形成したものである。図2(a)～(c)は、一般的な焦電効果による分極済み圧電磁器における熱処理時の脱分極機構を説明するための断面図であり、3は圧電磁器1の上、下面に形成した分極用電極、4は分極ベクトル、5は浮遊電荷、6は表面電荷、

7は熱処理で生成した残余の浮遊電荷により生成した反電界を示す。

【0017】まず原料としてPbO, TiO₂, ZrO₂, In₂O₃, Nb₂O₅, MgO, Cr₂O₃, Mn₃O₄, CaCO₃, SrCO₃, BaCO₃を(表1), (表2)の組成となるように正確に秤量し、ボールミルによりよく混合した。

【0018】

【表1】

試験No.	主成分組成				Pb置換(mol%)				副成分(重量%)		
	α	A	B	C	D	Ca	Si	Ba	C _r 2O ₃	Mn3O ₄	
1	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.040	0.000	0.000	0.200	0.400	
2	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
3	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.000	0.200	0.100	
4	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.020	0.020	0.000	0.200	0.400	
5	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.020	0.020	0.200	0.400	
6	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.020	0.000	0.020	0.200	0.400	
7	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.000	0.300	0.000	
8	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.000	0.000	0.400	
*9	0.990	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*10	0.900	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
11	1.000	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.000	0.200	0.000	
12	1.040	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*13	1.050	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*14	1.100	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*15	1.020	0.005	0.060	0.450	0.485	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
16	1.020	0.010	0.060	0.450	0.480	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
17	1.020	0.120	0.060	0.390	0.430	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*18	1.020	0.130	0.040	0.400	0.430	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*19	1.020	0.200	0.040	0.360	0.400	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*20	1.020	0.030	0.005	0.460	0.505	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
21	1.020	0.030	0.010	0.460	0.500	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
22	1.020	0.030	0.150	0.390	0.430	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*23	1.020	0.030	0.200	0.370	0.400	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*24	1.020	0.030	0.050	0.290	0.620	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
25	1.020	0.030	0.060	0.300	0.610	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
26	1.020	0.030	0.060	0.650	0.260	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*27	1.020	0.030	0.060	0.660	0.250	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
*28	1.020	0.030	0.080	0.670	0.240	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
29	1.020	0.020	0.090	0.640	0.250	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	
30	1.020	0.010	0.100	0.300	0.680	0.000	0.040	0.000	0.200	0.400	

*印を付したもののは本発明の範囲外の試料である。
本表に記載した試料の分極条件は全て150°C、4、0 kV/mm、30分であり、
分極後電極間を短絡させた状態で250°C、60分の熱処理を施している。

試料No.	主成分組成			Pb置換(mol%)			副成分(重量%)			Mn ₃ O ₄
	A	B	C	D	C _a	S' _r	B _a	Cr ₂ O ₃	MnO	
*31	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.000	0.200	0.400	0.400
*32	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.005	0.000	0.200	0.400	0.400
*33	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.005	0.200	0.400	0.400
*34	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.005	0.200	0.400	0.400
*35	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.001	0.001	0.200	0.400	0.400
*36	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.001	0.000	0.200	0.400	0.400
*37	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.001	0.200	0.400	0.400
38	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.100	0.000	0.200	0.400	0.400
39	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.100	0.200	0.400	0.400
*40	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.000	0.200	0.400	0.400
41	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.003	0.003	0.200	0.400	0.400
*42	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.110	0.000	0.200	0.400	0.400
*43	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.110	0.200	0.400	0.400
*44	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.000	0.200	0.400	0.400
*45	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.100	0.001	0.200	0.400	0.400
*46	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.003	0.005	0.200	0.400	0.400
*47	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.200	0.400	0.400
*48	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.200	0.400	0.400
49	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.200	0.400	0.400
50	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.003	0.040	0.200	0.400	0.400
*51	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.200	0.400	0.400
*52	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.200	0.400	0.400
53	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.200	0.400	0.400
54	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.200	0.400	0.400
*55	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.200	0.400	0.400
56	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.200	0.400	0.400
*57	1.020	0.030	0.060	0.430	0.480	0.000	0.040	0.200	0.400	0.400

*印を付したもののは本発明の範囲外の試料である。
本表に記載した試料の分極条件は全て150℃、4.0kV/mm、30分であり、
分極後電極間を短絡させた状態で250℃、60分の熱処理を施している。

【0020】なお原料は上記酸化物に限られるものではなく化学反応により上記の酸化物を生成するものであれば他の化合物を使用しても良い。次に前記混合物を850℃の温度で仮焼し、さらにボールミルにより粉碎した。これを乾燥した後、結合剤としてのポリビニールアルコール水溶液を加え、造粒した後1ton/cm²の圧力で加圧成形し、縦50mm、横45mm、厚み7mmの成形体を得た。ここで得られた成形体を窯炉中で1150～1280℃の温度で1時間焼成し、得られた圧電磁器1より厚みすべり振動共振子を以下のようにして作製した。

【0021】まず矩形板状の圧電磁器を研磨して厚み5mmの圧電磁器1とした後、両面に銀電極を焼き付け分極用電極3とし、125～185℃のシリコンオイル中で3.4～4.0kV/mmの直流電界を30分間印加して分極処理し、ついで分極用電極3間を短絡させた状態で熱処理を行った。次に厚み方向に0.5mm間隔でスライスし0.05μmCr-1μmAuの二層蒸着膜よりなる共振電極2をスライス面に形成し、分極方向にダイシングすることにより図1に示した矩形板状の厚みすべりモード共振子を得た。これらの試料につき密度ρ、比誘

電率 $\varepsilon_{11}^{\prime\prime} / \varepsilon_0$ 、電気機械結合係数 k_{15} を測定した。耐熱性は共振子を 280°C のホットプレート上で 1 分間保持した後、30 分経過時点での k_{15} および共振周波数の変化率を測定した。 $k_{15} \geq 0.4$ 、 $|k_{15} \text{ 変化率}| \leq 5\%$ 、 $|共振周波数変化率| \leq 0.3\%$ を耐熱性良好と判*

* 定した。測定結果の内で本発明の範囲内の分極および分極後熟処理を施したものと磁器焼成温度（密度最大）とともに（表3）、（表4）にまとめた。

【0022】

【表3】

試料番号	最大縮歎度 (°C)	焼成温度 (°C)	燃結体容積 (g/cm³)	分極難易度	$\varepsilon_{11T}/\varepsilon_0$	熱処理後 k_{15} (%)	熱処理後 k_{15} 変化率 (%)		共振周波数変化率 (%)	温度サイクル100サイクル後 共振周波数変化率 (%)
							f_r 変化率 (%)	f_r 変化率 (%)		
1	1210	7.82	○	1140	0.53	-2.1	-0.17	0.21		
2	1220	7.84	○	1210	0.48	-1.8	-0.23	0.25		
3	1220	7.78	○	1080	0.46	-2.3	-0.21	0.23		
4	1230	7.81	○	1170	0.51	-2.1	-0.19	0.26		
5	1220	7.77	○	1130	0.47	-2.3	-0.16	0.19		
6	1210	7.79	○	1160	0.54	-2.2	-0.21	0.22		
7	1220	7.83	○	1210	0.57	-2.4	-0.23	0.24		
8	1230	7.79	○	1140	0.48	-1.8	-0.27	0.26		
*9	1260	7.72	△	910	0.34	-2.1	-0.23	0.22		
*10	1280	7.69	x	-	-	-	-	-		
11	1240	7.77	○	1110	0.49	-2.2	-0.24	0.23		
12	1230	7.79	○	970	0.41	-2.8	-0.26	0.28		
*13	1210	7.81	○	850	0.39	-2.3	-0.24	0.25		
*14	1190	7.94	○	680	0.29	-1.8	-0.21	0.22		
*15	1210	7.81	○	1220	0.52	-2.6	-0.27	0.36		
16	1210	7.8	○	1210	0.53	-2.4	-0.23	0.27		
17	1220	7.78	○	1180	0.46	-2.2	-0.22	0.24		
*18	1190	7.76	△	980	0.43	-2.4	-0.26	0.26		
*19	1190	7.77	x	-	-	-	-	-		
*20	1250	7.73	○	870	0.54	-3.6	-0.34	0.28		
21	1230	7.76	○	910	0.56	-2.9	-0.24	0.24		
22	1220	7.78	○	760	0.43	-2.2	-0.22	0.23		
*23	1190	7.83	○	840	0.32	-2.5	-0.26	0.25		
*24	1250	7.67	△	645	0.37	-1.8	-0.18	0.26		
25	1240	7.76	△	673	0.42	-2.1	-0.22	0.24		
26	1240	7.71	△	450	0.41	-2.4	-0.17	0.18		
*27	1240	7.68	x	-	-	-	-	-		
*28	1250	7.65	x	-	-	-	-	-		
29	1250	7.72	○	320	0.43	-2.1	-0.07	0.21		
30	1240	7.72	○	480	0.42	-1.8	-0.23	0.22		

【0023】

【表4】

*印を付したもののは本発明の範囲外の試料である。
本表に記載した試料の分極条件は全て150°C、4.0kV/mm、30分であり、
分極後電極間を短絡させた状態で250°C、60分の熱処理を施している。

試料No.	最大緻密化 焼成温度 (°C)	堆積体密度 (g/cm ³)	分極離場度 $\epsilon_{\text{LT}} / \epsilon_0$	比誘電率 κ_{LT}	K 15 (%)	熱処理後		温度サイクル1000回後 共振用波数変化率 (%)
						K 15変化率 (%)	fr変化率 (%)	
*31	1220	7.81	○	1110	0.56	-2.2	-0.25	0.33
*32	1220	7.8	○	1165	0.59	-2.6	-0.24	0.36
*33	1210	7.79	○	1186	0.53	-3.4	-0.21	0.39
*34	1220	7.79	○	1120	0.56	-3.1	-0.22	0.34
*35	1220	7.78	○	1095	0.57	-2.9	-0.24	0.36
*36	1220	7.81	○	1133	0.56	-2.4	-0.26	0.35
*37	1220	7.79	○	1086	0.58	-2.5	-0.24	0.37
38	1220	7.78	○	1146	0.47	-4.5	-0.34	0.26
39	1220	7.77	○	1130	0.48	-4.8	-0.36	0.31
*40	1230	7.76	○	1086	0.45	-4.6	-0.33	0.28
41	1220	7.78	○	1058	0.49	-4.7	-0.36	0.24
*42	1220	7.76	○	1065	0.45	-5.4	-0.32	0.31
*43	1220	7.76	○	1110	0.36	-5.3	-0.35	0.27
*44	1210	7.98	○	1060	0.38	-5.4	-0.34	0.32
*45	1220	7.86	○	1034	0.43	-5.6	-0.31	0.27
*46	1220	7.81	○	1046	0.42	-5.4	-0.25	0.27
*47	1210	7.77	○	1142	0.62	-6.1	-1.3	0.46
*48	1220	7.76	○	1124	0.56	-3.4	-0.35	0.26
49	1220	7.77	○	1013	0.58	-3.1	-0.28	0.24
50	1240	7.65	○	870	0.48	-2.7	-0.28	0.25
*51	1250	7.51	×	—	—	—	—	—
*52	1220	7.81	○	987	0.63	-2.3	-0.24	0.32
53	1220	7.8	○	990	0.61	-2.5	-0.22	0.25
54	1240	7.12	○	560	0.43	-2.6	-0.26	0.26
*55	1240	6.86	△	410	0.32	-2.7	-0.22	0.25
56	1250	7.23	○	580	0.41	-2.9	-0.19	0.21
*57	1250	6.75	○	520	0.36	-2.4	-0.23	0.24

【0024】温度サイクル(外1)前後の共振周波数の変化率($(f_r - f_{r0}) / f_{r0}$ の値; %)も上記共振

子により測定し(表3), (表4)に示した。

(-40°C, 30min \longleftrightarrow 80°C, 30min; 100サイクル)

【0026】温度サイクルによる共振周波数変動については0.3%以下のものを良品と判定した。

【0027】(表5)は(表1), (表2)の共振子を分極条件、分極後熟処理条件を種々に変えた場合の共振子特性を示したものである。それぞれの分極以降の加工条件で本発明の請求項1に記載の圧電磁器組成物の内で

最も共振子特性的に不利なものを選んで分極後熱処理（60分）を施して30分経過後の電気機械結合係数 k

* [0025]

40 【外 1】

¹⁵ と熱処理前後での共振周波数変化率および温度サイクル(外1)前後での共振周波数の変化率を記載した。ここで例えば加工条件(ア)ではMnP組成近傍の磁器組成物である試料No.2であればもともと k_{15} は大きいため熱処理後の k_{15} も本発明の範囲外の低めの分極温度で $k_{15} > 0.4$ となるが、PbTiO₃もしくはPbZrO₃の含有量の多い磁器組成物である試料No.25, 26, 29, 30を選び本発明の範囲外の例とした。これ

により本発明の請求項1に記載する磁器組成物は、請求項2に記載する製造方法を用いることによって所望の共振子特性を得ることができることを示した。

* 【0028】
【表5】

*

分極強度 加工条件 試料No.	分極温度 (°C)	分極電圧 (kV/mm)	外輪投影焼結時 電極間距離(有無)	分極強度効率 温度(°C)	k ₁₅		k ₁₅ 変化率 (%)	共振周波数変化率 (%)	通電サイクル1000/148 共振周波数変化率 (%)
					焼結後	焼結前			
*7	26	125	4.00	有り	250	0.36	-2.50	-0.07	0.15
	25	125	4.00	有り	250	0.38	-2.82	-0.23	0.22
	29	125	4.00	有り	250	0.37	-2.74	-0.05	0.23
	30	125	4.00	有り	250	0.38	-2.34	-0.39	0.19
イ	25	130	4.00	有り	250	0.40	-2.40	-0.09	0.24
	25	130	4.00	有り	250	0.41	-2.41	-0.19	0.21
	29	130	4.00	有り	250	0.41	-2.65	-0.07	0.25
	30	130	4.00	有り	250	0.40	-2.23	-0.25	0.23
ウ	26	160	4.00	有り	250	0.52	-2.14	-0.12	0.21
	25	160	4.00	有り	250	0.49	-2.31	-0.21	0.22
	23	160	4.00	有り	250	0.61	-2.41	-0.13	0.19
	30	180	4.00	有り	250	0.48	-2.26	-0.24	0.23
*ゴ	26	165	4.00	分極強度効率 温度(°C)	—	—	—	—	—
	25	185	4.00	分極強度効率 温度(°C)	—	—	—	—	—
	29	185	4.00	分極強度効率 温度(°C)	—	—	—	—	—
	30	185	4.00	分極強度効率 温度(°C)	—	—	—	—	—
*オ	26	150	3.40	有り	250	0.37	-2.32	-0.13	0.18
	25	150	3.40	有り	250	0.39	-2.24	-0.23	0.23
	29	150	3.40	有り	250	0.38	-2.41	-0.08	0.18
	30	150	3.40	有り	250	0.37	-2.26	-0.26	0.22
カ	26	150	3.50	有り	250	0.40	-2.21	-0.08	0.16
	25	160	3.50	有り	250	0.41	-2.18	-0.19	0.2
	29	150	3.50	有り	250	0.41	-2.23	-0.12	0.23
	30	160	3.50	有り	250	0.40	-2.11	-0.24	0.21
**キ	26	150	4.00	なし	250	0.37	-1.85	-0.16	0.22
	25	160	4.00	なし	250	0.35	-1.82	-0.19	0.21
	29	150	4.00	なし	250	0.33	-1.73	-0.17	0.19
	30	150	4.00	なし	250	0.35	-1.79	-0.21	0.22
**ヲ	2	150	4.00	有り	210	0.59	-3.46	-0.35	0.31
	25	150	4.00	有り	210	0.48	-3.24	-0.32	0.27
	30	150	4.00	有り	210	0.51	-3.12	-0.36	0.23
	2	150	4.00	有り	220	0.49	-4.20	-0.26	0.23
ケ	25	150	4.00	有り	220	0.50	-3.91	-0.21	0.24
	30	150	4.00	有り	220	0.47	-3.96	-0.24	0.26
	26	150	4.00	有り	230	0.41	-1.58	-0.14	0.15
	25	150	4.00	有り	230	0.40	-1.86	-0.15	0.18
コ	29	150	4.00	有り	230	0.41	-1.68	-0.13	0.19
	30	150	4.00	有り	230	0.40	-1.74	-0.14	0.21
	26	150	4.00	有り	230	0.39	-1.46	-0.12	0.16
	25	150	4.00	有り	230	0.37	-1.62	-0.12	0.18
ギサ	29	150	4.00	有り	230	0.38	-1.53	-0.13	0.21
	30	150	4.00	有り	230	0.37	-1.65	-0.15	0.23

*印を付したもののは本実用の範囲外の材料である。

【0029】以下本実施の形態について表を参照しながら説明する。(表1)～(表4)によると $\alpha < 1.0$ の試料No. 9, 10は焼成温度が1250°C以上と上昇すると同時に、焼結性が低下し分極時に貫通破壊しやすくなっている。 $\alpha > 1.0$ の試料No. 13, 14は電気機械結合係数 k_{15} が0.4以下まで低下しているが、これは過剰のPbOがガラス成分となって焼結体中に残留したためである。従って α は $1.0 \leq \alpha \leq 1.04$ の範囲に限定した。

【0030】 $A < 0.01$ である試料No. 15は温度サイクルによる共振周波数変化率が0.3%以上と大きく、 $A > 0.12$ である試料No. 18, 19は比抵抗が低下して分極が困難になるためAは $0.01 \leq A \leq 0.12$ の範囲に限定した。

【0031】 $B < 0.01$ である試料No. 20は耐熱性が低いため、 $B > 0.15$ である試料No. 23は圧電性が低下($k_{15} < 0.4$)するためBは $0.01 \leq B \leq 0.15$ の範囲に限定した。

【0032】C<0.30である試料No.24は焼結性および圧電性が低下する ($k_{15} < 0.4$)ため、C>0.65である試料No.27は焼結性が低下するためCは0.30≤C≤0.60の範囲に限定した。

【0033】D<0.25である試料No.28は焼結性が低下するため、A, B, Cを上記範囲に限定したときDは必然的にD≤0.68となるため、Dは0.25≤D≤0.68の範囲に限定した。

【0034】PbのCa, Sr, Baのうち少なくとも一種での置換量が1モル%以下である試料No.31, 32, 33, 34, 35, 36, 37は温度サイクルによる共振周波数変化率が0.3%以上と大きいため、置換量が10モル%以上ある試料No.42, 43, 44, 45, 46は耐熱性が低下しているため本発明の範囲から除外した。

【0035】副成分であるCr₂O₃およびMn₃O₄（少なくとも一種）の添加量については0.05重量%以下の試料No.47, 48では耐熱性の低下もしくは温度サイクルによる共振周波数変化が0.3%以上と大きなものがあるため、1.20重量%以上の試料51では焼結性および圧電性が低下するため本発明の範囲から除外した。

【0036】分極条件については（表5）に示したように分極温度が130℃より低い加工条件（ア）の試料では分極未飽和で、分極温度が180℃より高い加工条件（エ）の試料では圧電磁器1の抵抗が低下し3.5kV/mm以上の電圧が印加できなくなることから、分極時の直流印加電圧については本発明の温度範囲で3.5kV/mm以下の加工条件（オ）の試料では分極未飽和となるため本発明の範囲から除外した。

【0037】分極後の熱処理については本発明による圧電磁器1は焦電効果が比較的大きく、分極後熱処理したときに図2(a)～(c)に示したように分極ベクトル4と逆方向の反電界7を生ずる余分な浮遊電荷5が残

10

20

30

る。この浮遊電荷5を逃がして分極減少を最低限に押さえるため分極用電極3間は短絡した状態で行った。

【0038】（表5）で分極後の熱処理時に分極用電極3間を短絡しない加工条件（キ）の試料では、 k_{15} が0.4以下に低下した。また熱処理温度については（表5）に示したように220℃以下の温度で分極後に熱処理した加工条件（ク）の試料は耐熱後の共振周波数変化もしくは k_{15} 変化が大きいため、また280℃以上の温度で分極後に熱処理した加工条件（サ）の試料は脱分極が大きく、圧電性低下が顕著 ($k_{15} < 0.4$)であるため本発明の範囲から除外した。

【0039】

【発明の効果】以上本発明による厚みすべりモード共振を利用した発振子、フィルタ用圧電磁器で比較的低温での焼成が可能で、電気機械結合係数が大きく、280℃近傍の半田付け実装温度でも電気特性劣化の少ない、温度サイクルによる共振周波数変化の少ない圧電磁器組成物を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施の形態における厚みすべりモード共振子の斜視図

【図2】(a) 本発明の一実施の形態における焦電効果による分極済み圧電磁器における熱処理時の脱分極機構を説明するための断面図

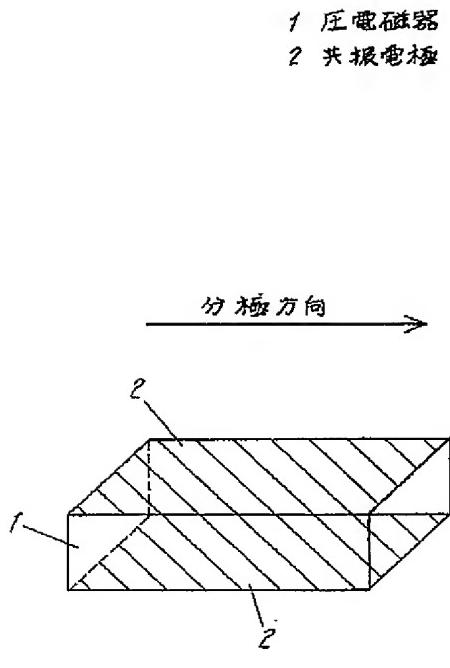
(b) 同断面図

(c) 同断面図

【符号の説明】

- 1 圧電磁器
- 2 共振電極
- 3 分極用電極
- 4 分極ベクトル
- 5 浮遊電荷
- 6 表面電荷
- 7 反電界

【図1】



【図2】

